

AN - 1994-287955 [36]

AP - JP19930033912 19930112

CPY - AKIT

DC - D15 E32 J01 M25

DR - 1278-U 1667-U

FS - CPI

IC - C01G28/00 ; C01G49/00 ; C02F1/58 ; C02F1/72 ; C22B7/00

MC - E11-Q01 E35-U04 J01-F01 J01-F02 M25-B04

M3 - [01] B133 C810 M411 M750 M903 M904 M910 N513 Q231 Q341 Q439 Q462;

R01667-X; 1667-U

PA - (AKIT) AKITA SEIREN KK

PN - JP6206080 A 19940726 DW199436 C02F1/72 005pp

PR - JP19930033912 19930112

XA - C1994-131208

XIC - C01G-028/00 ; C01G-049/00 ; C02F-001/58 ; C02F-001/72 ; C22B-007/00

AB - J06206080 An acidic soln. contg. As and Fe is treated to oxidise As and Fe, simultaneously or after oxidn. The soln. is neutralised to adjust the pH to 1.5-4.0, by which solid contg. As and Fe is formed. The soln. is sepd. into solid and liq.

- ADVANTAGE - As is selectively and effectively removed from conc. FeSO<sub>4</sub> soln. contg. As from a wet Zn smelting process in a low pH region, where sediment is formed in a small amt. so solid-liq. sepn. and treatment of wastes are easily conducted.

- In an example, 1l of conc. FeSO<sub>4</sub> soln. contg. As was put in a glass beaker and anode scale formed in a Zn electrolysing step of the wet Zn smelting process was added to the beaker stirring in an amt. 1.5 times stoichiometrical amt. required for oxidn. of As in the soln. and Ph of the soln. was adjusted to 2.2 by adding CaCO<sub>3</sub>. The reaction was repeated for 1hr. at 70 deg.C. After the reaction, sediment formed was filtered and filtrate was analysed. Removing rates of Zn, Fe and As were 0.1, 17.6 and 94%, which showed that As was selectively removed.(Dwg.0/0)

CN - R01667-X

DRL - 1667-U

IW - REMOVE ARSENIC ACIDIC SOLUTION CONTAIN ARSENIC IRON COMPRISE OXIDATION  
NEUTRALISE SOLUTION FORM SOLID ARSENIC IRON SEPARATE LIQUID

IKW - REMOVE ARSENIC ACIDIC SOLUTION CONTAIN ARSENIC IRON COMPRISE OXIDATION  
NEUTRALISE SOLUTION FORM SOLID ARSENIC IRON SEPARATE LIQUID

NC - 001

OPD - 1993-01-12

ORD - 1994-07-26

PAW - (AKIT) AKITA SEIREN KK

TI - Removal of arsenic from an acidic soln. contg. arsenic and iron - comprises oxidising and neutralising soln. to form solid arsenic and iron which is sepd. from the liq.

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平6-206080

(43) 公開日 平成6年(1994)7月26日

(51) Int.Cl. <sup>5</sup>	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
C 0 2 F 1/72	CCU Z	9045-4D		
	ZAB	9045-4D		
C 0 1 G 28/00		Z		
C 0 2 F 1/58	ZAB H			
// C 0 1 G 49/00		Z		

審査請求 未請求 請求項の数4 書面 (全 5 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号 特願平5-33912

(22) 出願日 平成5年(1993)1月12日

(71) 出願人 591094572

秋田製錬株式会社

東京都中央区八重洲1丁目5番3号

(72) 発明者 永田 秀樹

秋田県秋田市土崎港北5丁目3番59号 A

9-1

(72) 発明者 寺門 洋

秋田県秋田市土崎港北5丁目3番59号 A

9-6

(72) 発明者 福田 健作

秋田県秋田市新屋南浜町2丁目1番地

(74) 代理人 弁理士 浅賀 一樹

(54) 【発明の名称】 砒素と鉄とを含有する酸性溶液からの砒素の除去法

(57) 【要約】

【目的】 砒素と鉄とを含有する酸性溶液から、廢物発生量の少ない低pH領域で、効率よくしかも経済的に砒素を選択的に除去する方法を提供する。

【構成】 砒素と鉄とを含有する酸性溶液を酸化処理して、該溶液中の砒素と鉄とを酸化させ、更に該酸化処理と同時に又は該酸化処理後に中和してpH1.5~4.0好ましくはpH1.5~2.5として砒素と鉄とを含有する固形分を形成させて固液分離することを特徴とする砒素の除去方法。

## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 砒素と鉄とを含有する酸性溶液を酸化処理して、該溶液中の砒素と鉄を酸化させ、更に該酸化処理と同時に又は該酸化処理後に中和処理してpH1.5～4.0として、砒素と鉄とを含有する固形分を形成させて固液分離することを特徴とする砒素と鉄とを含有する酸性溶液からの砒素の除去法。

【請求項2】 前記中和処理後のpHが1.5～2.5であることを特徴とする請求項1記載の砒素と鉄とを含有する酸性溶液からの砒素の除去法。

【請求項3】 湿式亜鉛製錬の浸出残渣の加圧浸出処理工程において発生する砒素と鉄とを含有する酸性溶液に該亜鉛製錬の電解採取工程において副生する二酸化マンガ含有アノードスケールを添加して、該溶液中の砒素と鉄とを酸化処理し、更に該酸化処理と同時に又は該酸化処理後に中和処理してpH1.5～4.0として砒素と鉄とを含有する固形分を形成させて固液分離することを特徴とする砒素と鉄とを含有する酸性溶液からの砒素の除去法。

【請求項4】 前記中和処理後のpHが1.5～2.5であることを特徴とする請求項3記載の砒素と鉄とを含有する酸性溶液からの砒素の除去法。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【産業上の利用分野】 本発明は、砒素と鉄とを含有する酸性溶液からの砒素の除去法に関し、詳しくは湿式亜鉛製錬工程における浸出残渣処理液等からの砒素の除去法に関するものである。

## 【0002】

【従来の技術】 湿式亜鉛製錬工程では焼鉱の浸出工程で発生する浸出残渣中に含まれる亜鉛の他に、金、銀、銅、鉛等の有価金属の回収を目的として、この残渣に対して二酸化イオウによる加圧浸出などを実施している。

【0003】 加圧浸出液中には亜鉛の他、鉄、砒素などが含まれており、ヘマタイト法やジャロサイト法などにより鉄を分離した後、亜鉛の収率向上のため、上記焼鉱の浸出工程に繰返す。この脱鉄処理の際に砒素も鉄分中に随伴してくるため、この砒素を含む濃厚硫酸第1鉄溶液から得られる鉄分はこの砒素の含有により有用な鉄資源とはなり得ない。

【0004】 従って、この亜鉛浸出残渣の加圧浸出液から亜鉛を回収するに際し、有用な鉄資源も回収する必要がある、そのためにはこの脱鉄工程前に有効な脱砒素処理が行われなければならない。

【0005】 従来、この亜鉛浸出残渣の加圧浸出液等のような砒素を含む酸性溶液からの脱砒素方法としては、硫化物沈殿法や、活性炭又は活性アルミナ等による吸着法、イオン交換樹脂法、溶媒抽出法などが知られている。

【0006】 しかしながら、硫化物沈殿法では反応試薬

薬として硫化水素等を使用しなくてはならず、ランニングコストが高価となり、また排ガス処理設備を必要とするので経済的でない。硫化剤として硫化ナトリウム等を使用した場合には、処理液中に残留するナトリウム等が後工程に悪影響を及ぼす。

【0007】 更に、亜鉛、銅、カドミウム等が砒素より高濃度で共存する場合には、これらの金属の硫化物も沈殿し、廢物量の増加を招いて好ましくない。

【0008】 吸着法、イオン交換樹脂法は、大量の水溶液を処理する場合、設備が膨大なものとなり、設備費やランニングコストが高価となり、工業的な方法とはいえず、特殊な用途以外には適用され難い。

【0009】 また、溶媒抽出法は、砒素を優先的に抽出分離する溶媒を選択できるという長所はあるが、溶媒は高価であり、また溶媒の再生にも高価な試薬を必要とするなど経済的でない。

【0010】 砒酸鉄法、あるいは水酸化鉄との共沈及び／又は吸着による鉄を利用した脱砒方法もよく知られており、これは砒酸鉄あるいは水酸化鉄が酸性領域において安定していることに基づくものである。従来この方法では、砒素を含む酸性溶液に中和剤を添加して該溶液のpHを4より高くした後、液中に鉄が少ない場合には、鉄塩を添加して空気、酸素及び／又は酸化剤を用いて酸化処理を行ない、砒素を砒酸鉄あるいは水酸化鉄との共沈及び／又は吸着により除去している。

【0011】 この方法によれば砒素は有効に除去されるが、pHを4より高くする必要があるため、中和剤を多量に必要とし、またこの際発生する廢物量が非常に多量となり、廃棄処理が極めて困難である。また、該溶液中に鉄が少ない場合には、鉄塩の添加が不可欠で、更に酸化反応を効率よく行なうためには、空気または酸素では不十分で、過マンガン酸カリウム、過酸化水素などの高価な試薬を多量に消費することとなり、経済的な方法とは言えない。

## 【0012】

【発明が解決しようとする課題】 本発明は、上記の従来技術、特に砒酸鉄法あるいは水酸化鉄との共沈及び／又は吸着により砒素とを除去する方法の欠点を解消し、砒素と鉄とを含有する酸性溶液、特に湿式亜鉛製錬工程における浸出残渣処理液等から廢物発生量の少ない低pH領域で効率よくしかも経済的に砒素を除去する方法を提供するものである。

## 【0013】

【課題を解決するための手段】 本発明の第1発明は、砒素と鉄とを含有する酸性溶液を酸化処理して、該溶液中の砒素と鉄とを酸化させ、更に酸化処理と同時にまたは該酸化処理後に中和処理してpH1.5～4.0好ましくはpH1.5～2.5として、砒素と鉄とを含有する固形分を形成させて固液分離することを特徴とする砒素と鉄とを含有する酸性溶液からの砒素の除去法であり、また

第2発明は、湿式亜鉛製錬の浸出残渣の加圧浸出処理工程において、発生する砒素と鉄とを含有する酸性溶液に該亜鉛製錬の電解採取工程において副生する二酸化マンガ含有アノードスケールを添加して該溶液中の砒素と鉄とを酸化処理し、更に該酸化処理と同時にまたは該酸化処理後に中和してpH1.5~4.0好ましくはpH1.5~2.5として砒素と鉄とを含有する固形分を形成させて固液分離することを特徴とする湿式亜鉛製錬における砒素と鉄とを含有する酸性溶液からの砒素の除去法を提供するものである。

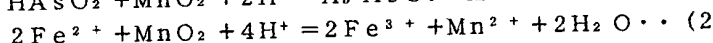
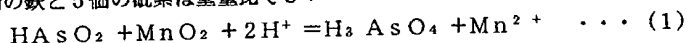
【0014】次に、本発明を詳細に説明する。本発明は、砒素と鉄とを含有する酸性溶液、例えば湿式亜鉛製錬工程における浸出残渣処理液である砒素を含む濃厚硫酸第1鉄溶液から砒素を除去する方法であって、該溶液に酸化剤を添加し、砒素の全量または少なくとも半分以上と鉄の一部を同時に酸化させ、酸化剤の添加と同時にまたは酸化反応終了後に中和剤を添加して該溶液のpH1.5~4.0好ましくは1.5~2.5に保持し、砒素を砒酸鉄として、あるいは水酸化鉄との共沈及び／又は吸着させ、沈殿分離する砒素の除去方法であって、本発明法によって上記従来技術の諸問題点が完全に解消されるのである。

【0015】砒素の全量または少なくとも半分以上と鉄の一部の同時酸化は、砒酸鉄の形成あるいは砒素の水酸化鉄との共沈及び／又は吸着を速やかに行なわせるためである。

【0016】砒素を含む濃厚硫酸第1鉄溶液中において、砒素は3価または5価の形で溶解しており、3価の砒素は沈殿分離が難しいため、5価に酸化する必要がある。

【0017】また、該溶液中において鉄は2価の形で溶解しており、このまま水酸化鉄として生成沈殿させるためには、高pH領域に維持することが必要であり、そのため多量の中和剤を必要とし、賸物発生量が多くなり好ましくない。一方、3価の鉄はpH1.5で水酸化物を生成し始めるため、鉄の酸化も中和剤の減少、賸物量の減少のために有効である。

【0018】また、3価の鉄と5価の砒素は重量比で3\*



【0023】また、砒素を含む濃厚硫酸第1鉄溶液の場合、砒素と共存する鉄が利用できるため、新たに鉄源を添加する必要がない。

【0024】上記酸化反応を行なわせるpH領域の下限は、3価の鉄が水酸化物として沈殿し始める1.5とし、一方上限は2価の鉄やその他の金属元素が沈殿し始めるのを回避するためpH4.0がよい。好ましくはpH1.5~2.5の範囲であり、更に好ましくはpH2.0~2.5である。pH1.5未満では鉄と砒素と

\*~5の範囲にあるとき最も効率よく砒素を除去できることは良く知られており、鉄と砒素の比率を制御するため、従来は例えば特公昭62-21728号公報記載の技術では、銅、カドミウム、亜鉛等の重金属を含む酸性溶液に先ず酸化剤を添加して砒素を酸化し、その後第1鉄塩を添加して酸化剤により第1鉄を酸化し砒酸鉄を生成させている。この方法は、鉄を含まない溶液に対しては、鉄と砒素との比率を制御するという点に関しては有効であるが、砒素の酸化と鉄の酸化が別々に行われ、更に鉄源の添加を必要とするなど操作が煩雑となる。

【0019】そこで、本発明者等は本課題につき種々研究の結果、該溶液に酸化剤を添加して砒素の全量または少なくとも半分以上と鉄の一部を同時に酸化させ、酸化剤の添加と同時に、または酸化反応終了後に中和剤を添加して、該溶液のpHを1.5~4.0好ましくは1.5~2.5に保持することにより、砒素を砒酸鉄あるいは水酸化鉄との共沈及び／又は吸着させて沈殿分離できるとの知見を得て、本発明をなすに至ったのである。

【0020】砒素の全量または少なくとも半分以上と鉄の一部を同時酸化させる反応において、鉄の酸化される割合は鉄の酸化に要する酸化剤の当量を変えることにより制御できる。

【0021】更に、砒素および鉄の酸化反応を行なうための安価な酸化剤についても各種検討の結果、湿式亜鉛製錬の亜鉛電解工程から副生するアノードスケールが有効であることが分った。

【0022】上記アノードスケールは二酸化マンガンを主体としており、発生量のうち一部は湿式亜鉛製錬工程へ繰り返されるが、残りは廃棄されており、非常に安価な酸化剤となる。該アノードスケールはそのままの状態でも反応液によりリパルプした後、上記酸化反応に供することもできるが、好ましくはボールミル等により粉碎し、粒度を均一にした後、反応液でリパルプして酸化反応に供するのがよい。二酸化マンガンの砒素および鉄の酸化反応は、下記の反応式に示すように水素イオンを消費しながら進行し、炭酸カルシウム等の中和剤使用量の減少にも寄与する。

を含有する固形分の生成が不充分であり、生成したとしても再溶解してしまう虞れがある。

【0025】pH4.0を超えると溶解中の鉄の大部分が沈殿し、損失となり鉄の有効活用ができなくなる。また銅が共存する場合は、銅の沈殿が生成し始める。更にpH4.0を超えて維持させるためには、中和剤を多量に必要としコスト高となる。

【0026】pH1.5~2.5の領域では水酸化鉄の生成が必要最少限に調整できるので、鉄の損失を抑制で

き、また生成した鉄と砒素とを含む固形物の再溶解を防止することができる。また、pH 2.5～4.0範囲では、pHの上昇に伴って賡物発生量が増加し、従って鉄の損失が増加する。

【0027】かくすることにより、中和剤使用量が少なく賡物発生量を最少限に抑制しながら上記砒素と鉄とを含有する酸性溶液から砒素を有効にかつ選択的に除去することができるのである。

【0028】また、脱砒素反応処理中の酸性溶液の温度は大気圧における常温以上、沸点以下であればよく、特に限定されるものではない。

【0029】本発明法によれば、反応装置的にも酸化・中和反応を同時に行なう反応容器、または砒素と鉄の同時酸化反応を行なう反応容器と消液のpHを調整する反応容器の組合せにより、砒素と鉄とを含有する酸性溶液から砒素を高効率で除去することができ、設備的にも極めて簡便な装置でよいのである。

【0030】なお、上記は砒素を含む濃厚な硫酸第1鉄溶液からの脱砒素法につき説明したが、砒素と鉄を含有\*

\*する比較的稀薄な酸性溶液についても、同様に選択的に脱砒素できることは勿論である。次に、本発明の実施例を説明する。

【0031】

【実施例】

実施例-1

砒素を含む濃厚硫酸第1鉄溶液(元液)11をガラスビーカーに採取し、攪拌しながら湿式亜鉛製錬の亜鉛電解工程から副生されたアノードスケールをMnO<sub>2</sub>が元液中の砒素に対し酸化反応の化学的理論量の1.5倍量に相当するように添加し、同時に炭酸カルシウムにより溶液のpHを2.2に調整保持した。溶液の温度は70℃とし、反応時間は1時間とした。

【0032】反応終了後、生成した賡物を▲ろ▼過分別し、▲ろ▼過別された▲ろ▼液の分析を行った。その結果を表1に示す。

【0033】

【表1】

種 類	成 分			
	Zn	Fe	As	pH
元 液 (g/ℓ)	74.1	45.1	1.00	1.4
処理後の汙液 (g/ℓ)	74.0	37.2	0.06	2.2
除 去 率 (%)	0.1	17.6	94.0	—

【0034】表1の結果から、砒素の除去率は94.0%であり、鉄は17.6%で、亜鉛はほとんど除去されないことが分る。即ち、砒素を選択的に除去することができる。

【0035】実施例-2

砒素を含む濃厚硫酸第1鉄溶液(元液)を定量ポンプでオーバーフロー管付きの11ガラスビーカーに連続給液し、攪拌しながら反応液の酸化還元電位が一定となるように亜鉛電解工程から副生されたアノードスケールを添加し、同時に炭酸カルシウムにより反応液のpHが一定

になるように添加して、連続的に脱砒素処理試験を行なった。上記反応槽での滞留時間は1時間とし、オーバーフローを始めてから1時間後にオーバーフロー液をサンプリングし、反応により生成した沈賡物を▲ろ▼過分別し、▲ろ▼液の分析を行なった。反応液の酸化還元電位は飽和塩化銀電極で410mV、pHは2.0、液温は70℃の条件で試験した。その結果を表2に示す。

【0036】

【表2】

種 類	成 分			
	Zn	Fe	As	pH
元 液 (g/ℓ)	71.7	30.5	1.32	1.4
処理後の汚液 (g/ℓ)	71.5	24.0	0.04	2.0
除 去 率 (%)	0.3	21.5	96.6	—

【0037】表2の結果から、砒素の除去率は96.6%であり、鉄は21.5%で、亜鉛はほとんど除去されないことが分る。即ち、連続処理でもパッチ式の上記実施例1と同様に砒素を選択的に除去することができる。

【0038】比較例-1

亜鉛電解から副生されたアノードスライムを添加することなく(酸化剤なしに)、その他の条件はすべて上記実施例2と同様にして、実施例2で供試した砒素を含む濃厚硫酸第1鉄溶液と同液について脱砒素試験を行なったところ、砒素は全く除去されなかった。

【0039】

【発明の効果】本発明によれば、砒素と鉄とを含有する酸性溶液、例えば湿式亜鉛製錬工程から発生する砒素を含む濃厚硫酸第1鉄溶液等から、酸物発生量の少ない低pH領域で、砒素を選択的に効率よく除去することができる。従って、酸物発生量が少ないので、固液分離や廃棄処理等その取扱いが極めて容易となる。

【0040】また、本発明によれば、砒素と鉄の同時酸化反応を利用するため、簡便な設備で実施することができ、しかもアノードスライムを酸化剤として利用できるので、ランニングコストや設備費の大幅なコスト低減が可能である。

フロントページの続き

(51)Int.Cl.<sup>5</sup>

C22B 7/00

識別記号

庁内整理番号

J

F I

技術表示箇所